第 51 卷 第 9 期
2015 年 9 月 第1059-1066页

金属学报
ACTA METALLURGICA SINICA

Vol.51 No.9
Sep. 2015 pp.1059-1066

GH3535合金在FLiNaK熔盐中的腐蚀行为*

刘 涛[1,2] 董加胜[2] 谢 光[2] 王义胜[3] 李 辉[2] 李志军[4] 周兴泰[4] 楼琅洪[2]

1) 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024
2) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016
3) 中国南方航空工业(集团)有限公司机动分公司, 株洲 412002
4) 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800

摘 要 将带Al_2O_3涂层和无涂层的GH3535合金在FLiNaK熔盐中进行全浸腐蚀实验, 利用SEM, EDS, XRD等手段研究了有无Al_2O_3涂层的GH3535合金在熔盐中的腐蚀行为. 结果表明, 有无涂层的GH3535合金在700 ℃的FLiNaK熔盐中的腐蚀行为均表现出Cr, Mo的脱熔腐蚀特征, 无涂层合金表现出显著的沿晶腐蚀特征. Al_2O_3涂层并未提高合金的抗腐蚀性能, Al_2O_3涂层在FLiNaK熔盐中发生了溶解, 并与因Al_2O_3溶解脱落而裸露出来的合金表面形成腐蚀电池, 从而加速了GH3535合金的腐蚀.

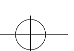
关键词 GH3535合金, FLiNaK熔盐, Al_2O_3涂层, 腐蚀
中图法分类号 TG172.6 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)09-1059-08

CORROSION BEHAVIOR OF GH3535 SUPERALLOY IN FLiNaK MOLTEN SALT

LIU Tao [1,2], DONG Jiasheng [2], XIE Guang [2], WANG Yisheng [3], LI Hui [2], LI Zhijun [4], ZHOU Xingtai [4], LOU Langhong [2]
1) School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024
2) Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016
3) Power Branch, AVIC China National South Aviation Industry Co., Ltd., Zhuzhou 412002
4) Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800
Correspondent: DONG Jiasheng, professor, Tel: (024)83971712, E-mail: djs@imr.ac.cn
Supported by Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No. XDA020404040)
Manuscript received 2015-03-05, in revised form 2015-05-24

ABSTRACT As one of the most promising next generation reactors, the molten salt breeder reactor (MSBR) with excellent inherence security has attracted more and more attentions in recent years due to energy shortage and the security problem of traditional nuclear reactor. The most significant service characteristic of the structural material used in MSBR is the existence of FLiNaK molten salt compared with other nuclear reactors. FLiNaK molten salt is very corrosive to the structural material in the reactor, and affects the safety operation of nuclear power plants. A polycrystalline Ni-Mo-Cr-Fe superalloy was developed and used as an important structural material in MSBR at Oak Ridge National Laboratory (ORNL), but the corrosion mechanism of the alloy in FLiNaK molten salt has not been determined since the study terminated in 1970′s as some politic reasons. Alloy served in harsh environments, often using protective coating to improve the corrosion properties. While few works about the coating corrosion resistance in FLiNaK molten salt were reported at present. Al_2O_3 and Cr_2O_3 coatings usually have excel-

* 中国科学院战略性先导科技专项资助项目XDA020404040
收到初稿日期: 2015-03-05, 收到修改稿日期: 2015-05-24
作者简介: 刘 涛, 男, 1981年生, 博士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00132



lent corrosion resistance in molten salt, such as sulphate, nitrate and halide molten salt. But, whether the oxide film has corrosion resistance in FLiNaK molten salt has not been determined. In this work, the corrosion mechanism of alloy in FLiNaK molten salt was studied by using immersion corrosion experiment through the method of SEM, EDS and XRD. The influence of Al_2O_3 coating on corrosion resistance in FLiNaK molten salt was also investigated. The results show that the Al_2O_3 coating does not affect the exsolution corrosion characteristics of Cr and Mo elements in FLiNaK molten salt at 700 ℃ for 400 h. The different is that naked alloy exhibits intergranular corrosion characteristic, and the alloy with Al_2O_3 coating exhibits spot corrosion characteristic. The Al_2O_3 coating cannot improve the corrosion resistance of the alloy in FLiNaK molten salt. The Al_2O_3 film dissolved in molten salt and resulted in the exposure of the alloy surface. The corrosion rate was increased since the formation of corrosion cell between oxide film and the exposed alloy surface.

KEY WORDS GH3535 alloy, FLiNaK molten salt, Al_2O_3 coating, corrosion

由于能源紧张以及传统核反应堆的安全问题,使具有固有安全属性的熔盐堆成为最具前景的第四代反应堆[1~4]. Ni-Mo-Cr-Fe合金由于具有较优异的抗腐蚀、辐照性能以及优异的高温力学性能而被用于熔盐堆堆芯容器和回路管道等关键结构材料[5]. 与其他核反应堆结构材料相比, 熔盐堆结构材料的服役环境除了要承受高温、应力和辐照外, 最大特点是处于熔融的FLiNaK熔盐中, 而FLiNaK熔盐对Ni-Mo-Cr-Fe合金具有极强的腐蚀性[6], 因此, Ni-Mo-Cr-Fe合金在熔盐环境下的腐蚀行为关系着熔盐反应堆的安全运行.

上世纪60~70年代, 美国橡树岭国家实验室开展了Hastelloy N合金在熔盐中的腐蚀行为的研究[5,7], 结果表明, 合金的氟盐腐蚀产物会溶解于熔盐中, 材料的耐蚀性能不能依靠钝化膜来维持, 而是取决于材料与熔盐间有关腐蚀反应的热力学平衡, 这就需要材料成分与熔盐的成分接近热力学平衡; 研究还认为合金在熔融氟盐中的腐蚀主要是Cr的脱溶腐蚀. 上世纪80年代初, 研究[7,8]指出, 高Mo含量的镍基合金在LiF-Na-KF熔盐中的脱溶腐蚀行为并不只是Cr的脱溶腐蚀, 而是Mo和Cr同时脱溶腐蚀; 当Mo含量较低时表现为沿晶腐蚀, Mo含量增加到15% (质量分数)以上时表现为均匀腐蚀. 本世纪初, 研究[9]发现, 低活化铁素体钢和JLF-1 (8.92Cr-2W)在FLiNaK熔盐中有Cr的脱溶, 也出现了Fe的脱溶腐蚀. Olson等[10]研究了多种合金在850 ℃的FLiNaK熔盐中浸泡500 h的腐蚀行为, 结果表明, 腐蚀失重随Cr含量的增加而增加.

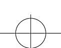
合金在恶劣环境下服役, 常采用防护涂层的方式提高合金性能. 如合金处于硫酸盐、卤化物熔盐等热腐蚀环境下, 可在腐蚀过程中通过在表面施加涂层形成连续致密的Al_2O_3和Cr_2O_3膜, 或者直接在合金表面制备Al_2O_3或Cr_2O_3等形式的防护涂层来提高合金的抗腐蚀性能[11~16]. Phahle等[17]的研究结果表明, AlF_3与合金表面具有很强的结合力, 不像Cr的氟化物那样与合金基体结合力很弱. 对含Al的氧化物弥散强化 (oxide dispersion strengthened, 简称ODS) 合金在氟盐中的腐蚀行为研究结果表明, Al对合金在氟盐中的抗腐蚀性能有益[18].

目前, 针对涂层对高温合金在FLiNaK熔盐中的抗腐蚀作用的研究尚未见报道. Al_2O_3在硫酸盐、硝酸盐和卤化物熔盐热腐蚀环境下均具有很好的保护作用, 但在熔融氟盐环境下是否同样具备抗腐蚀性能尚不清楚.

本工作对带Al_2O_3涂层和无涂层GH3535高温合金在FLiNaK熔盐中的全浸腐蚀实验进行研究, 探讨了GH3535合金在熔盐中的腐蚀行为及机理, 对比分析了Al_2O_3涂层对GH3535合金抗腐蚀性能的影响及机理.

1 实验方法

实验用合金是以Hastelloy N合金为基础自主研发的GH3535合金, 采用了比原型合金更先进的双联冶炼工艺制备. 合金主要化学成分(质量分数, %)为: Mo 16, Cr 7, Fe 4, C 0.04, Si 0.4, Mn 0.5, Ti+Al+Ta<2, Ni余量. 合金经真空感应熔炼及真空自耗熔炼, 熔铸成直径85 mm的铸锭, 之后热轧成直径16 mm的棒材. 锻造坯料经1180 ℃固溶1 h出炉水淬后, 切取尺寸为30 mm×10 mm×2 mm的腐蚀样品. 将部分合金试样用砂纸逐级打磨到1200号, 除油、除水、冷风吹干, 用于无涂层合金腐蚀实验. 剩余部分合金样品表面采用等离子喷涂的方法制备Al_2O_3涂层, 涂层厚度100 μm, 用来考察Al_2O_3涂层对合金抗熔盐腐蚀性能的影响. 所有样品均采用精度为0.01 mg的电子天平称重后备用. 实验所用熔盐为共晶FLiNaK (LiF, NaF和KF的摩尔分数分别为46.5%, 11.5%和42%). 经测试, 杂质含量为: 酸



根离子(SO_4^{2-}+PO_4^{3-}+NO_3^-) 小于 20×10⁻⁶; 总氧含量(包括酸根、氧化物和水)小于 750×10⁻⁶; 金属离子约为 100×10⁻⁶. 实验温度为 700 ℃, 实验时间为 400 h. 无涂层样品与带氧化物涂层样品分别在实验条件相同的 2 个容器中进行腐蚀测试, 防止相互影响.

石墨坩埚所用石墨为等静压石墨(CDI-1A). 石墨坩埚内壁及零部件(挂杆、盖子、螺栓螺母)在乙醇中超声清洗后, 在 700 ℃, 真空干燥 24 h, 冷却至室温后, 快速转移至手套箱中备用.

腐蚀后的样品经清洗、烘干后进行表面形貌观察及表面腐蚀产物相分析. 对表面分析后样品进行表面化学镀 Ni 处理, 冷镶嵌后进行机械研磨、抛光处理, 之后进行截面组织形貌观察及元素成分分析. 采用 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪(XRD, CuK_α)分析腐蚀样品表面的相组成, 管电压 50 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围为 15°~ 85°, 扫描步长为 0.02°, 扫描速度为 4 °/min; 采用 INSPECT-F50 型扫描电子显微镜(SEM)观察分析腐蚀样品表面形貌并测量腐蚀层厚度, 并采用 SEM 附带的 ISIS 型能谱仪(EDS)对腐蚀层成分进行定性分析.

2　实验结果

有无 Al_2O_3 涂层的 GH3535 合金样品在 700 ℃ FLiNaK 熔盐中腐蚀 400 h 后的失重分别为 9.29 和 1.86 mg/cm². 与无涂层合金相比, 带 Al_2O_3 涂层合金的腐蚀失重非常严重. 无涂层 GH3535 合金样品的失重计算是用腐蚀前样品重量减去腐蚀后样品重量; 而对于带涂层 GH3535 合金, 由于涂层在腐蚀后基本全部脱落, 其失重的计算方法是用腐蚀前未进行涂层处理时的样品重量减去腐蚀后的样品重量, 如果考虑样品表面尚残留的部分 Al_2O_3 涂层, 带 Al_2O_3 涂层合金样品的腐蚀失重会大于 9.29 mg/cm². 可见, GH3535 合金表面的 Al_2O_3 防护涂层不但未起到防护作用, 反而加重了合金的腐蚀.

2.1　合金样品表面腐蚀形貌及腐蚀产物

有无 Al_2O_3 涂层的 GH3535 合金在 700 ℃ FLiNaK 熔盐中腐蚀 400 h 后样品表面腐蚀形貌的 SEM 像如图 1 所示. 从图 1a 可以看出, 无 Al_2O_3 涂层的合金表面无显著腐蚀形貌特征, 未观察到大尺寸腐蚀产物; 而带 Al_2O_3 涂层的合金表面上存在大尺寸的腐蚀产物(图 1b), EDS 分析表明, 腐蚀产物的化学成分(质量分数, %, 下同)为: O 57.62, Al 33.76, Cr 7.95, Fe 0.13, Ni 0.54. 这表明合金表面腐蚀产物是富 Al 氧化物, 可以推测合金表面大尺寸腐蚀产物可能是 Al_2O_3 涂层被熔盐腐蚀后残留在合金表面而形成的. 图 1c 为无 Al_2O_3 涂层的 GH3535 合金腐蚀表面形貌的放大图, 样品表面可观察到几微米尺度的块状腐蚀产物, EDS 分析表明腐蚀产物的化学成分为: O 56.14, Al 0.11, Cr 40.76, Fe 0.62, Ni 2.37, 表明腐蚀产物是一种富 Cr 的氧化物; 而带 Al_2O_3 涂层的 GH3535 合金腐蚀样品表面除了存在大尺寸的腐蚀产物外, 还存在一种与无 Al_2O_3 涂层合金表面腐蚀产物形貌和尺寸相近的腐蚀产物(图 1d). 小尺寸腐蚀产物的化学成分为: O 35.36, Al 8.36, Cr 51.63, Fe 1.58, Ni 3.07. 可见, 小尺寸腐蚀产物也是一种富 Cr 氧化物, 同时还含有 Al. 无 Al_2O_3 涂层的合金腐蚀样品表面的进一步放大形貌如图 1e 所示, 腐蚀表面存在清晰的沿晶腐蚀特征, 并存在晶粒脱落现象. 而带涂层样品腐蚀表面存在大量的腐蚀坑, 表现出明显的点蚀特征, 与无涂层合金相比, 无明显沿晶腐蚀特征(图 1f).

有无 Al_2O_3 涂层的 GH3535 合金在 700 ℃ FLiNaK 熔盐中腐蚀 400 h 后合金腐蚀表面的 XRD 谱如图 2 所示. 由图 2a 可见, 无涂层合金腐蚀表面的 XRD 谱只出现了 γ 基体峰和 $LiCrO_2$ 峰, 可以推测腐蚀产物只有 $LiCrO_2$. 而带涂层样品腐蚀表面 XRD 谱除了 γ 基体峰和 $LiCrO_2$ 峰之外, 还出现了 $LiAlO_2$ 峰, 因此带涂层合金的腐蚀产物可能是 $LiAlO_2$ 和 $LiCrO_2$. 结合 EDS 分析结果可以确定, 无涂层合金的腐蚀产物是 $LiCrO_2$; 带涂层样品表面上的大尺寸氧化产物是 $LiAlO_2$, 而小尺寸氧化物是 $LiCrO_2$. 需要指出的是, Li 在 EDS 中没有出现, 但在 XRD 谱中却出现了, 这是由于 Li 属于轻元素, EDS 无法检测出来.

2.2　腐蚀样品截面形貌及元素分布

无涂层 GH3535 合金样品腐蚀后横截面的二次电子像和背散射像分别如图 3a 和 b 所示. 可见, 合金表面腐蚀层较浅, 不超过 10 μm, 腐蚀层中存在少量 $LiCrO_2$ 氧化物颗粒.

无涂层 GH3535 合金腐蚀层表面向基体内进行 EDS 线扫描分析结果如图 4 所示. 可见, 在靠近样品表面处 Cr 和 Mo 含量均出现了降低的趋势, 也就是说 Cr 和 Mo 发生了脱溶腐蚀(图 4a 和 b). Fe 则呈现了相反的规律, 在 Mo 和 Cr 贫化层出现了富集现象(图 4c), 实际上这是由于 Mo 和 Cr 的贫化而造成 Fe 的相对富集. O 和 Al 变化不大, 只出现了强度微弱的基底峰(图 4d 和 e), 可确定不含 O 和 Al. Ni 也没有发生脱溶腐蚀 (图 4f).

图 5 是带涂层 GH3535 合金样品腐蚀后的横

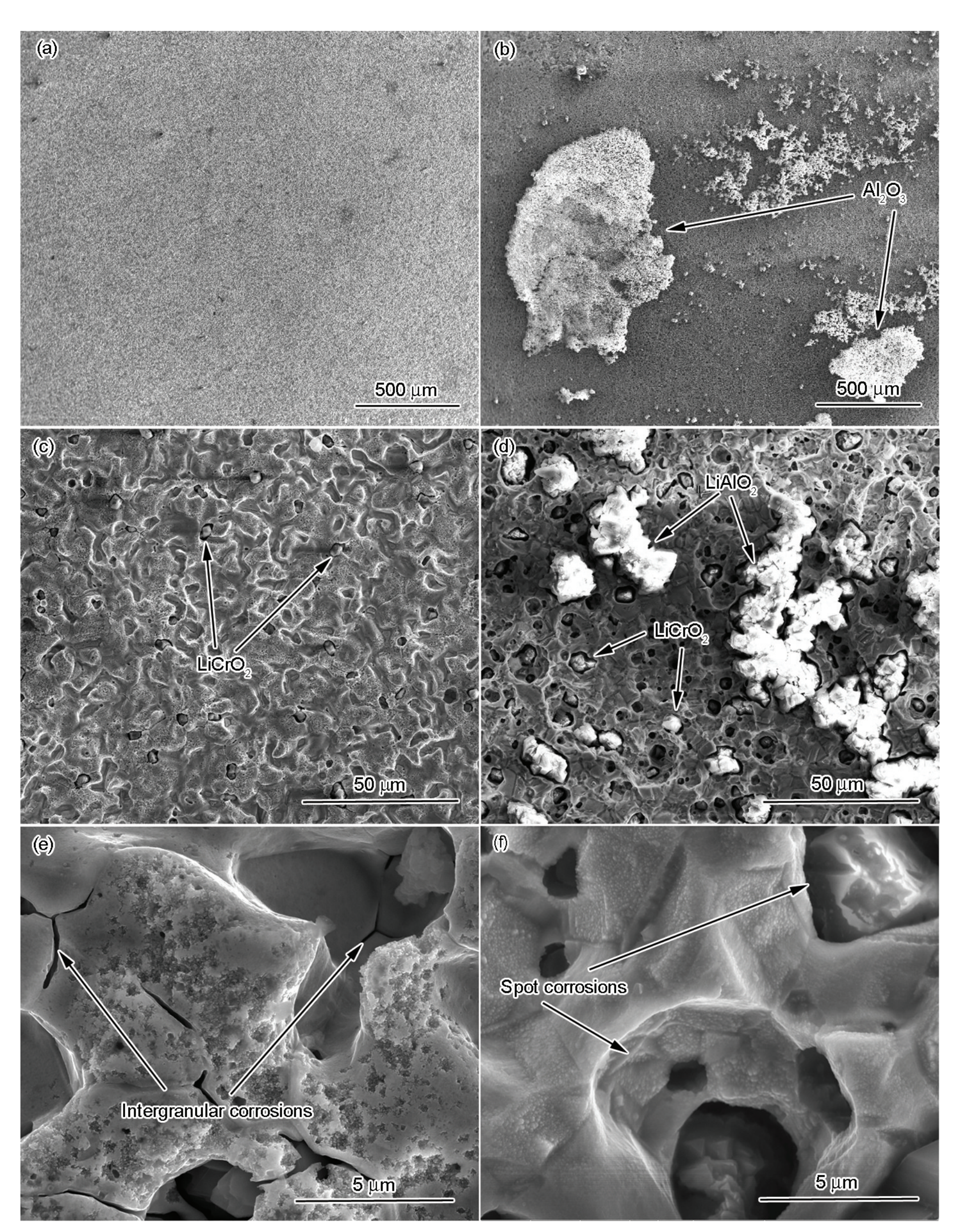


图 1 有无Al_2O_3涂层的GH3535合金在700 ℃ FLiNaK熔盐中腐蚀400 h后表面腐蚀形貌的SEM像

Fig.1 SEM images of the GH3535 specimens immersed in FLiNaK molten salt at 700 ℃ for 400 h without (a, c, e) and with (b, d, f) Al_2O_3 film

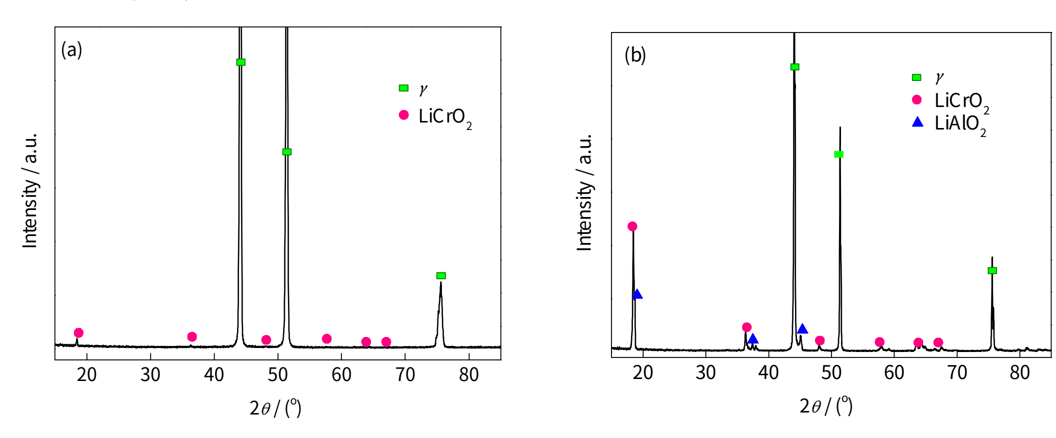


图 2 有无Al_2O_3涂层的GH3535合金在700 ℃ FLiNaK熔盐中腐蚀400 h后表面的XRD谱

Fig.2 XRD spectra of the GH3535 specimens immersed in FLiNaK molten salt without (a) and with (b) Al_2O_3 film at 700 ℃ for 400 h

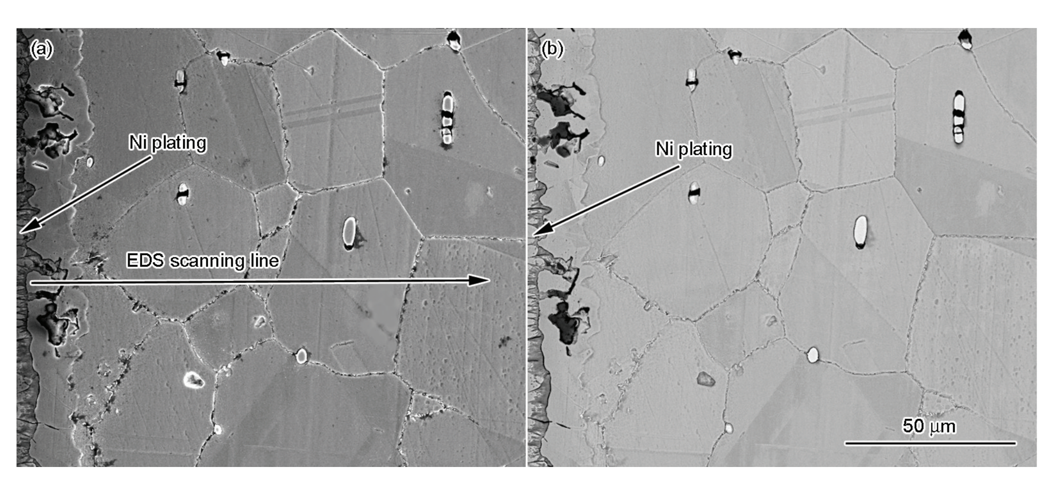


图 3　无 Al_2O_3 涂层 GH3535 合金样品熔盐腐蚀后横截面腐蚀形貌的 SEM 像

Fig.3 Cross-sectional SE-SEM (a) and BSE-SEM (b) images of the GH3535 specimens without Al_2O_3 film in FLiNaK molten salt at 700 ℃ for 400 h

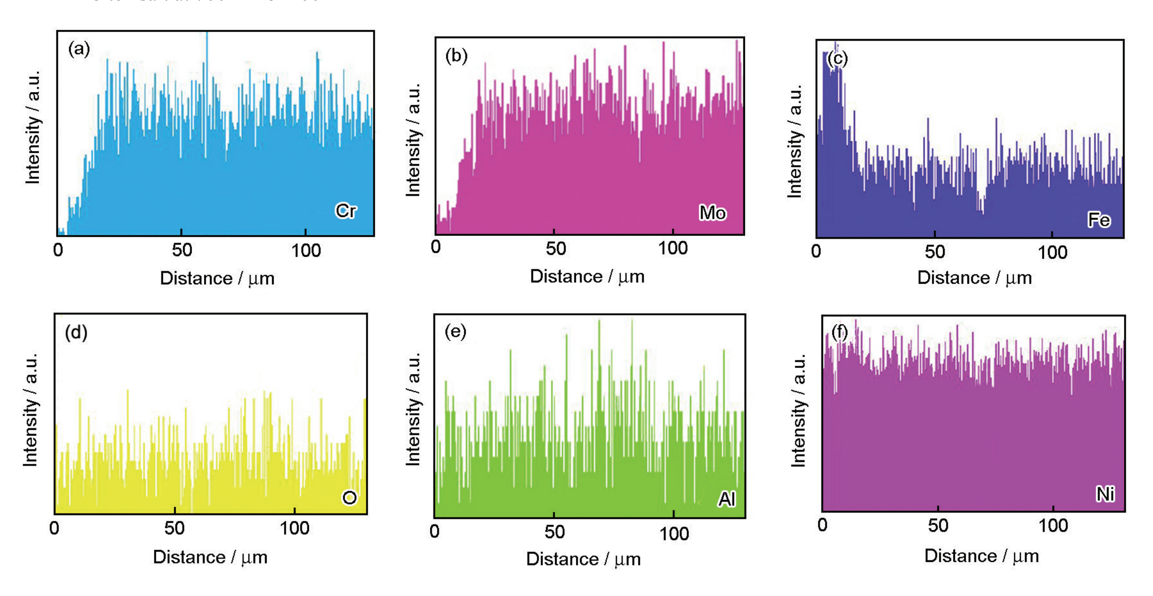


图 4　无 Al_2O_3 涂层 GH3535 合金样品腐蚀后元素分布

Fig.4 Element distributions of the GH3535 specimen without Al_2O_3 film immersed in FLiNaK molten salt at 700 ℃ for 400 h

(a) Cr　(b) Mo　(c) Fe　(d) O　(e) Al　(f) Ni

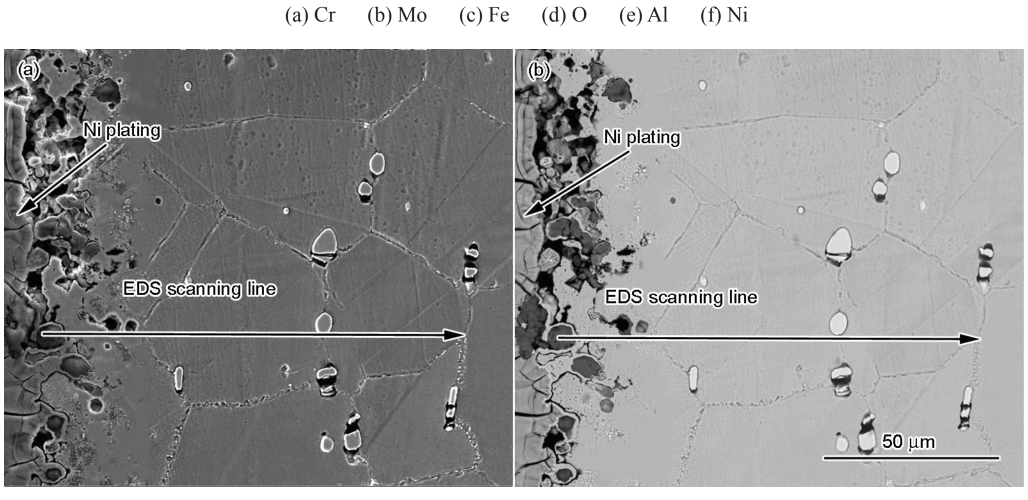
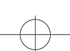


图 5　带 Al_2O_3 涂层 GH3535 合金样品横截面腐蚀形貌的 SEM 像

Fig.5 Cross-sectional SE-SEM (a) and BSE-SEM (b) images of the GH3535 specimens with Al_2O_3 film immersed in FLiNaK molten salt at 700 ℃ for 400 h



截面形貌的二次电子像和背散射像. 与无 Al_2O_3 涂层合金相比, 带 Al_2O_3 涂层合金腐蚀层厚度显著增加, 超过 20 μm, 腐蚀层中的氧化物($LiCrO_2$ 和 $LiAlO_2$)数量显著增多.

由GH3535合金腐蚀层表面向基体内进行EDS线扫描分析结果如图6所示. 可见, 在距合金表面0~20 μm范围内Cr, O和Al均出现了显著富集(图6a, d和e), 经分析发现, 这是扫描到氧化物颗粒($LiAlO_2$, $LiCrO_2$)所致. 在距合金表面20~50 μm范围内存在显著的Cr贫化区, 在同样位置Mo也出现了贫化现象, 而Fe则出现相对富集, Ni未出现脱溶(图6b, c和f). 由腐蚀样品截面形貌及EDS线扫描结果可见, 与无涂层合金相比, 带涂层合金腐蚀层厚度增加, Mo和Cr脱溶深度更大, 合金腐蚀加重.

3 分析与讨论

3.1 无 Al_2O_3 涂层合金在FLiNaK熔盐中的腐蚀反应

根据实验结果可知, 无涂层合金在FLiNaK熔盐中主要发生Cr和Mo的脱溶腐蚀, 在合金晶界和碳化物周围, 均出现了不同程度的腐蚀坑, 从腐蚀表面形貌看还存在晶粒脱落现象, 沿晶腐蚀特征明显, 出现了腐蚀产物 $LiCrO_2$, 但是数量少, 尺寸小.

图7为无涂层GH3535合金在FLiNaK熔盐中腐蚀反应的示意图. 经过固溶处理的GH3535合金是一种C过饱和的固溶体, 这种过饱和的固溶体是不稳定的, 因此合金在700 ℃长期时效400 h过程中, 过饱和的C原子就会从奥氏体中析出, 这时C原子将向晶界扩散, 在晶界处与扩散到那里的Mo和Cr等元素形成碳化物,沿晶界析出 $M_{12}C$ 型碳化物[19], 在熔融氟盐中, 由于合金中碳化物的电极电位远高于合金基体的电极电位, 因此合金中碳化物与其周围基体金属形成腐蚀电池, 碳化物为阴极, 合金基体为阳极.

碳化物的析出使晶界区域消耗大量Mo, Cr等合金元素, Mo和Cr在晶界内的扩散速率远大于在晶粒内的扩散速率, 这就造成晶界消耗的Mo和Cr不能从晶粒中得到及时补充, 进而在晶界处形成贫化区. 由于晶界钝态受到破坏, 晶粒内部区域的电极电位高于晶界处的电极电位, 晶粒内部成为阴极区, 晶界区域成为阳极区, 在腐蚀介质中晶界与晶粒构成活化-钝化微电池(active-passive cell), 该电池具有大阴极-小阳极的面积比, 导致发生显著的沿晶腐蚀. 晶界与碳化物以及晶界与晶粒形成的2组腐蚀电池中, 晶界都作为阳极, 也就是说2组腐蚀电池都造成晶界区域的腐蚀. 当碳化物处于晶界上时(如在晶界上析出的二次碳化物), 会进一步加速晶界区域的腐蚀.

作为阳极的晶界区域失去电子, 形成 Cr^{3+}, Mo^{6+}, Fe^{3+}, Ni^{2+} 等阳离子, 反应式为 $M(Cr, Mo)\rightarrow M^{n+}+ne$, 失去的电子流向阴极(碳化物和晶粒). 由于腐蚀溶剂中存在 H_2O 和 FeF_3 等杂质[20], H_2O 与FLiNaK熔盐在高温下反应形成 H^+ 和 O^{2-}, 其反应式为 $2LiF+H_2O\rightarrow 2Li^++O^{2-}+2H^++2F^-$. 溶液中的 Fe^{3+} 和 H^+ 流向阴极区(碳化物和晶粒表面), 阳离子得到电子而被还原成Fe和 H_2, 反应式分别为 $Fe^{3+}+3e\rightarrow Fe$ 和 $2H^++2e\rightarrow H_2$. 熔盐中的 O^{2-} 和 F^- 等阴离子流向阳极区(晶

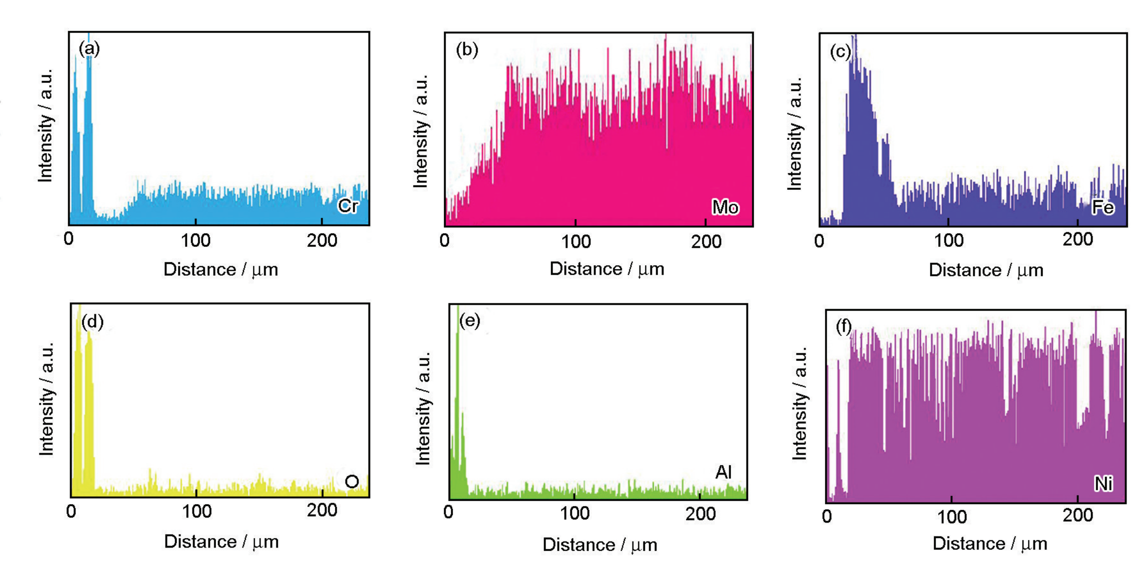


图6 带 Al_2O_3 涂层GH3535合金样品熔盐腐蚀后元素分布

Fig.6 Element distributions of the GH3535 specimens with Al_2O_3 film immersed in FLiNaK molten salt at 700 ℃ for 400 h

(a) Cr (b) Mo (c) Fe (d) O (e) Al (f) Ni

界区域), 与失去电子的金属阳离子形成 Cr_2O_3 和 CrF_2 等, 反应式为 $2Cr^{3+}+3O^{2-}\rightarrow Cr_2O_3$. 氧化产物 Cr_2O_3 还会与熔盐中 O^{2-} 和 Li^+ 进一步反应形成 $LiCrO_2$, 反应式为 $Cr_2O_3+Li_2O\rightarrow 2LiCrO_2$. 当腐蚀剂中的 H_2O 含量较大时, Mo 更易被氧化形成 MoO_3, 反应式为 $Mo^{6+}+3O^{2-}\rightarrow MoO_3$, MoO_3 会溶解进入氟盐, 从而造成 Mo 的腐蚀显著加剧[21]. 合金表面的 Cr 和 Mo 被腐蚀, 并溶入氟盐中. 晶界区金属元素不断失去电子, 被氧化成阳离子并脱离金属基体. 晶界区与晶粒内, 以及合金表面与基体内部之间因元素浓度差而产生的驱动力会引起合金基体中的元素不断向样品表面和晶界处扩散, Cr 和 Mo 在样品表面和基体之间形成浓度梯度, 呈现出 Cr 和 Mo 的脱溶腐蚀现象.

这里需要指出的是, 合金在发生 Cr 和 Mo 脱溶腐蚀的过程中, Fe 并未发生脱溶, Fe 还存在于合金表面的 Ni 基体中, 由于合金表层金属中的 Cr 和 Mo 含量锐减, 这样就造成 Fe 的相对含量的提高, 出现了 Fe 在表面富集的假象, 实际上这是一种相对的富集.

3.2 Al_2O_3 涂层在 FLiNaK 熔盐中的腐蚀行为

从实验结果可见, 由于 Al_2O_3 涂层在 FLiNaK 熔盐中溶解剥落, 因此并未起到有效的抗腐蚀作用. Al_2O_3 涂层在 FLiNaK 熔盐中的反应示意图如图 8 所示. 通常 Al_2O_3 涂层具有很好的抗熔盐腐蚀性能, 之所以在 FLiNaK 熔盐中不具有抗腐蚀性能, 是由于氟盐中具有极强的吸潮性, 杂质 H_2O 会与 FLiNaK 熔盐反应形成 H^+, F^-, O^{2-} 等离子, 反应式为 $2LiF+H_2O\rightarrow 2Li^++O^{2-}+2HF$[22], HF 又易与 Al_2O_3 发生反应, 反应式为 $Al_2O_3+6HF\rightarrow 2AlF_3+3H_2O$[23,24]. 同时熔盐中还含有 NiF_2, FeF_2, CrF_2, HF 等杂质[7,9,10], 促进 Al_2O_3 的加速溶解腐蚀. 此外熔盐中的 Li^+ 和 O^{2-} 还会与腐蚀后疏松的 Al_2O_3 反应形成 $LiAlO_2$, 反应式为 $Al_2O_3+Li_2O\rightarrow 2LiAlO_2$.

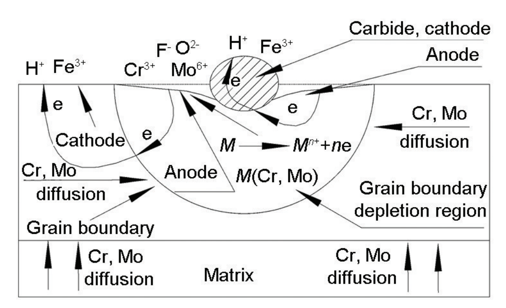


图 7　无 Al_2O_3 涂层 GH3535 合金在 FLiNaK 熔盐中腐蚀反应示意图

Fig.7 Corrosion schematic of the corrosion reaction of the GH3535 specimen without Al_2O_3 film during long term thermal exposure in FLiNaK molten salt at 700 ℃ for 400 h

3.3 Al_2O_3 涂层破损后的合金在 FLiNaK 熔盐中的腐蚀行为

由于 Al_2O_3 能够与 FLiNaK 熔盐发生化学反应, Al_2O_3 涂层中的缺陷位置, 如裂纹和孔隙等位置会优先发生溶解, 当这些缺陷位置涂层变得很薄时, 熔盐中的 F^- 会穿透涂层, 进而与基体金属发生化学反应, 当涂层完全破损后, O^{2-} 也会与金属发生反应, 发生如 $2Cr^{3+}+3O^{2-}\rightarrow Cr_2O_3$, $Mo^{6+}+3O^{2-}\rightarrow MoO_3$ 和 $Cr^{3+}+3F^-\rightarrow CrF_3$ 等反应, 形成 Cr_2O_3 和 CrF_2 等腐蚀产物, 如图 9a 所示. 随着腐蚀的进行, 由于涂层的溶解和剥落, 合金表面最终会裸露出来. 由于最开始发生腐蚀的合金表面(腐蚀坑)中存在因腐蚀而造成的成分不均匀, 疏松等大量缺陷, 因此会与最后裸露出来的完整合金表面形成腐蚀电池, 新裸露出来的完整合金表面为阴极, 存在大量缺陷的腐蚀坑为阳极[25]. 腐蚀坑金属不断失去电子而氧化成 Cr^{3+}, Mo^{6+}, Fe^{3+},

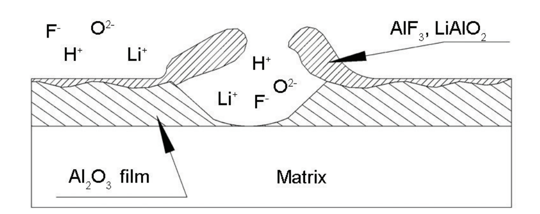
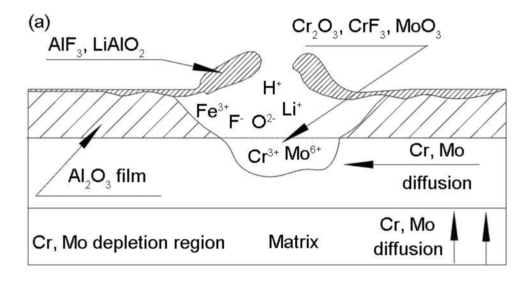


图 8　Al_2O_3 涂层在 FLiNaK 熔盐中腐蚀反应过程示意图

Fig.8 Corrosion schematic of the corrosion reaction of the Al_2O_3 film during long term thermal exposure in FLiNaK molten salt at 700 ℃ for 400 h



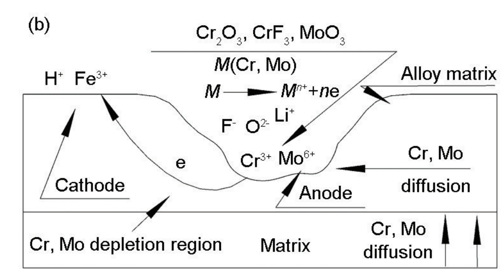


图 9　Al_2O_3 涂层破损后腐蚀反应过程示意图

Fig.9 Corrosion schematic of the corrosion reaction of the Al_2O_3 film during long term thermal exposure before (a) and after (b) Al_2O_3 film peeled off in FLiNaK molten salt at 700 ℃ for 400 h

Ni^{2+}等金属阳离子, 失去的电子流向完整合金表面. 熔融氟盐中的Fe^{3+}和H^+等阳离子流向阴极区, 阳离子得到电子而被还原成Fe和H_2. 而O^{2-}和F^-等阴离子流向阳极区(腐蚀坑), 与失去电子的金属阳离子形成Cr_2O_3和CrF_2等, 如图9b所示. 对于裸露出来的合金表面, 还会发生与无涂层合金相同的腐蚀反应(沿晶腐蚀), 但由于Al_2O_3涂层的影响, 使沿晶界腐蚀和碳化物引起的腐蚀形貌特征不显著. 在Al_2O_3涂层腐蚀脱落后, 合金样品最终会发生与无Al_2O_3涂层合金相同的腐蚀行为, 出现Cr和Mo的脱溶腐蚀现象, 并使合金表面形成一层Cr和Mo的贫化区.

根据上述实验结果发现, 氧化物涂层在氟盐中不具有抗腐蚀性能. 鉴于合金中的Ni和Fe均未出现脱溶腐蚀, 所以可以考虑采用纯Ni或者纯Fe金属的防护涂层. 同时可以通过调整合金基体成分来改善抗腐蚀能力, 例如, 降低合金中易发生脱溶腐蚀的Mo和Cr含量. 也需要适当控制合金中碳化物的含量与分布, 减轻碳化物与合金基体因形成腐蚀电池而造成的腐蚀, 尤其应控制沿晶界分布的碳化物数量. 这些途径是否能够有效提高合金的抗熔盐腐蚀性能还需要进一步验证.

4 结论

有无Al_2O_3涂层的GH3535合金在700 ℃ FLiNaK熔盐中腐蚀400 h后, 均表现出Cr和Mo的脱溶腐蚀特征. 无Al_2O_3涂层合金出现沿晶界腐蚀特征, 而带Al_2O_3涂层合金则出现显著的点蚀特征. Al_2O_3涂层在熔融FLiNaK熔盐环境下会发生溶解, 在涂层最先破损位置形成点蚀坑, 并与因氧化膜溶解剥落而最终裸露出来的完整合金表面形成腐蚀电池而加速合金腐蚀, 腐蚀层深度、腐蚀产物尺寸和数量均显著增加. Al_2O_3涂层未提高GH3535合金在700 ℃ FLiNaK熔盐中的抗腐蚀性能.

参考文献

[1] Guerrieri C, Cammi A, Luzzi L. *Prog Nucl Energ*, 2013; 67: 56

[2] Zou S L, Zou Y. *J Univ South China (Soc Sci Ed)*, 2011; 12(2): 1
(邹树梁, 邹 旸. 南华大学学报(社会科学版), 2011; 12(2): 1)

[3] Zanetti M, Cammi A, Fiorina C, Luzzi L. *Prog Nucl Energy*, 2015; 83: 82

[4] Jérôme S, Michel A, Ondrej B, Sylvie D, Olga F, Véronique G, Daniel H, David H, Victor I, Jan L K, Lelio L, Elsa M L, Jan U, Ritsuo Y, Dai Z. *Prog Nucl Energy*, 2014; 77: 308

[5] Rosenthal M W, Kasten P R, Briggs R B. *Nucl Appl Technol*, 1970; 8: 107

[6] Manly W D, Coobs J H, De Van J H, Douglas D A, Inouye H, Patriarca P, Roche T K, Scott J L. *Prog Nucl Energy*, 1960; 4: 164

[7] Wang Y M. *J Chin Soc Corros Prot*, 1981; 1: 64
(罔毅民. 中国腐蚀与防护学报, 1981; 1: 64)

[8] Nobuya I, Yukio M, Kazuo F, Yoshio K, Hiroshi K. *Trans JWRI*, 1980; 9: 117

[9] Kondo M, Nagasaka T, Xu Q, Muroga T, Sagara A, Noda N, Ninomiya D, Nagura M, Suzuki A, Terai T, Fujii N. *Fusion Eng Des*, 2009; 84: 1081

[10] Olson L C, Ambrosek J W, Sridharan K, Anderson M H, Allen T R. *J Fluorine Chem*, 2009; 130: 67

[11] Cho S H, Park S B, Kang D S, Jeong M S, Park H, Hur J M, Lee H S. *J Nucl Mater*, 2010; 399: 212

[12] Rahman A, Chawlab V, Jayaganthan R, Chandra R, Ambardar R. *Mater Chem Phys*, 2011; 126: 253

[13] Dutta R S, Yusufali C, Paul B, Majumdar S, Sengupta P, Mishra R K, Kaushik C P, Kshirsagar R J, Kulkarni U D, Dey G K. *J Nucl Mater*, 2013; 432: 72

[14] Ma J, Jiang S M, Gong J, Sun C. *Corros Sci*, 2012; 58: 251

[15] Firouzi A, Shirvani K. *Corros Sci*, 2010; 52: 3579

[16] Zheng D Y, Zhu S L, Wang F H. *Surf Coat Technol*, 2006; 200: 5931

[17] Phahle A M, Hill A E, Calderwood J H. *Thin Solid Films*, 1974; 22: 67

[18] Dasher B E, Farmer J, Ferreira J, Caro M S, Rubenchik A, Kimura A. *J Nucl Mater*, 2011; 419: 15

[19] Liu T, Dong J S, Wang L, Li Z J, Zhou X T, Lou L H, Zhang J. *J Mater Sci Technol*, 2015; 31: 269

[20] Ouyang F Y, Chang C H, You B C, Yeh T K, Kai J J. *J Nucl Mater*, 2013; 437: 201

[21] Tyreman C J. *PhD Dissertation*, University of Manchester, Manchester, UK, 1986

[22] Olson L C. *PhD Dissertation*, University of Wisconsin-Madison, Madison, USA, 2009

[23] Fu G F, Wang J, Kang J. *Trans Nonferr Met Soc China*, 2008; 18: 743

[24] Dreveton A. *Procedia Eng*, 2012; 46: 255

[25] Cao C N. *Principles of Electrochemistry of Corrosion*. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 104
(曹楚南. 腐蚀电化学原理. 北京: 化学工业出版社, 2008: 104)

(责任编辑:肖素红)

